

UNIVERSITÉ DE LYON

N° 6

Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

SUR

DEUX FERROCYANURES

CUIVREUX

ET SUR

UN COBALTOCYANURE CUIVREUX

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT A L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 24 décembre 1901

PAR

Georges OSSEDAT

Né à Thiers (Puy-de-Dôme), le 6 mars 1875



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

1901

UNIVERSITÉ DE LYON

N° 6

Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

SUR

DEUX FERROCYANURES

CUIVREUX

ET SUR

UN COBALTOCYANURE CUIVREUX

THESE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT A L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 24 décembre 1901

PAR

Georges OSSEDAT

Né à Thiers (Puy-de-Dôme), le 6 mars 1875



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

—
1901

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN.
LACASSAGNE	ASSESEUR.
CROLAS	QUESTEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU.

	Professeurs	MM.
Cliniques médicales		{ LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET. X.
Cliniques chirurgicales		{ Fochier. GAYET. GAILLETON. PIERRET. WEILL. MONOYER. HUGOUNENQ. CAZENUEVE. FLORENCE. LORTET. TESTUT. RENAUT. MORAT. TEISSIER. AUGAGNEUR. MAYET. TRIPIER. POLLOSSON (Maurice). ARLOING. LACASSAGNE. COURMONT (J.). SOULIER. CROLAS.
Clinique obstétricale et Accouchements		
Clinique ophtalmologique		
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques		
Clinique des maladies mentales		
Clinique des maladies des enfants		
Physique médicale		
Chimie médicale et pharmaceutique		
Chimie organique et Toxicologie		
Matière médicale et Botanique		
Parasitologie		
Anatomie		
Anatomie générale et Histologie		
Physiologie		
Pathologie interne		
Pathologie externe		
Pathologie et Thérapeutique générales		
Anatomie pathologique		
Médecine opératoire		
Médecine expérimentale et comparée		
Médecine légale		
Hygiène		
Thérapeutique		
Pharmacologie		

Professeur adjoint

Clinique des maladies des femmes	M. LAROYENNE.
--	---------------

Chargés de cours complémentaires

Maladies des voies urinaires	MM. CHANDELUX,	agrégé
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS,	—
Propédeutique médicale	ROQUE,	—
Propédeutique chirurgicale	GANGOLPHE,	—
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN,	—
Anatomie pathologique	DEVIC,	—
Physiologie	DOYON,	—
Accouchements	FABRE,	—
Botanique	BEAUVISAGE,	—
Hydrologie et matières alimentaires	CAUSSE,	docteur ès sciences

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
BEAUVISAGE	VALLAS	NOVÉ-JOSSERAND	CHATIN
ROUX	SIRAUD	BERARD	VILLARD
COLLET	DURAND	SAMBUC	TIXIER
BOYER	PIC	BORDIER	FABRE
BARRAL	PAVIOT	COURMONT (P.)	REGAUD
MOREAU			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. CROLAS, président; HUGOUNENQ, assesseur;
MM. SAMBUC, agrégé et CAUSSE, chargé de cours.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MA SŒUR

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. le Professeur CROLAS

Professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon

A M. H. CAUSSE

Chargé de cours à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon

Avant de commencer l'exposé de nos recherches, un devoir bien agréable s'impose à nous, celui d'exprimer combien grande est notre reconnaissance pour les bienfaits que nous avons reçus de nos parents.

Nous leur devons déjà beaucoup et nous sommes heureux de les assurer ici même de toute notre affection.

Nous n'oublierons pas de remercier tous nos professeurs, dont les enseignements nous ont permis d'arriver au but désiré.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Monsieur le professeur Crolas, qui a bien voulu nous honorer de ses bons conseils et nous fait aujourd'hui le grand honneur de présider notre thèse.

Nous avons accompli une quatrième année d'études sous la direction de Monsieur H. Causse.

Qu'il nous soit permis ici de lui témoigner toute notre reconnaissance, non seulement pour les conseils si éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer durant toute l'année, mais aussi pour la sollicitude avec

laquelle il a guidé notre travail, nous évitant bien des longueurs et des retards auxquels se heurtent trop souvent les débutants.

Enfin, nous nous permettons de remercier Monsieur le professeur Hugounenq et Monsieur le professeur agrégé Barral de l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'être nos juges, et nous les prions d'accepter l'expression de nos sentiments respectueux.

SUR

DEUX FERROCYANURES

CUIVREUX

ET SUR

UN COBALTOCYANURE CUIVREUX

Il existe deux ferrocyanures de cuivre ; un composé au minimum et un composé au maximum.

Chacun de ces sels forme un certain nombre de sels doubles.

Proust a obtenu le ferrocyanure cuivreux $\text{Fe Cy}_6(\text{Cu}^2)_2$ par double décomposition.

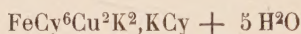
Il se produit également par l'action des acides sur le ferrocyanure potassico-cuivreux (Schultz).

Selon Proust l'oxygène de l'air ou l'action de l'eau de chlore le convertissent en ferrocyanure cuprique d'un rouge pourpre.

Bolley et Moldenhauer d'une part et W. Wonfor d'autre part ont observé la formation d'un sel double dans les bains galvaniques contenant du fer, du cyanure de potassium et du sulfate de cuivre qui ser-

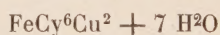
vent pour déposer du cuivre par voie galvanique. Ce sont des cristaux bruns, un peu semblables à l'alun de chrome d'après Bolley et Moldenhauer et brun rouge, appartenant au système cubique d'après W. Wonfor.

Suivant Moldenhauer, ils contiendraient quatre molécules d'eau ; d'après des analyses plus complètes de Wonfor, cinq molécules et répondraient à la formule :



Le ferrocyanure cuprique, FeCy^6Cu^2 , s'obtient également par double décomposition sous forme d'une poudre rouge pourpre, qui entraîne toujours une grande quantité de prussiate jaune quel que soit l'excès de sel cuivrique employé (Williamson).

Rammelsberg, qui a obtenu ce composé par précipitation de l'acétate ou du sulfate de cuivre au moyen de l'acide ferrocyanhydrique, lui assigne pour formule :



tandis que Monthiers lui attribue neuf molécules d' H^2O .

Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'eau et de l'ammoniaque (Vauquelin) ; de l'eau, de l'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque et de l'azote (Berzélius) ; puis il y a un phénomène d'incandescence et il reste un mélange de bicarbure de fer et de monocarbure de cuivre.

Suivant Ittner, la potasse le décompose en formant de l'hydrate de cuivre et régénérant du ferrocyanure de potassium.

D'après Brett et Wittstein, il est soluble en jaune verdâtre dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau décompose cette solution en précipitant le corps avec sa nuance primitive (Berzélius).

L'ammoniaque donne une solution incolore qui par évaporation laisse le sel intact.

Monthiers et Bunsen ont signalé un ferrocyanure de cuprammonium :



composé cristallin jaune pâle soluble dans l'ammoniaque.

Monthiers cite encore un ferrocyanure d'ammocuprammonium :



obtenu en soumettant le précédent aux vapeurs ammoniacales. C'est une substance verte très altérable.

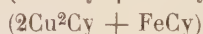
Rammelsberg et Mosander indiquent enfin un ferrocyanure cupripotassique :



étudié également par Schultz.

Schultz dans un long mémoire inséré dans le *Journ. für prakt. Chem.*, de 1856, a décrit toute une série de combinaisons que l'on peut diviser en deux classes.

Dans la première se rangent des combinaisons représentant des cyanures doubles, tels que le cyanure double de fer et de cuivre dont il décrit deux modifications.



Dans la seconde classe rentrent les produits obtenus soit directement soit indirectement au moyen du ferrocyanure de potassium.

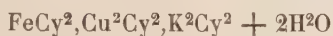
Parmi ces composés qui nous intéressent particulièrement se trouve un ferro cyanure potassico-cuivreux répondant à la formule :



et qui, comme nous le montrerons plus loin, représente précisément le ferrocyanure complexe qui se dépose dans les conditions que nous décrirons.

A côté de ce composé, Schultz indique d'autres ferrocyanures mixtes ; tel celui de sodium ; mais il oublie de citer un ferrocyanure cuivreux ammoniacal obtenu par nous en remplaçant le ferrocyanure par le ferricyanure de potassium.

FERROCYANURE POTASSICO-CUIVREUX



Lorsqu'on dose le glucose par le procédé indiqué par M. H. Causse, il se forme à la fin du dosage une coloration brune suivie bientôt d'un précipité composé d'aiguilles ou de cristaux incolores, qui ont été signalés par l'auteur lui-même mais qui n'ont, à notre connaissance, jamais été analysés.

Sur les conseils de M. H. Causse, nous avons entrepris l'étude de ces cristaux et nous avons étendu la réaction au cobalticyanure de potassium.

Le dosage du glucose, tel qu'il a été décrit, consiste à faire agir la solution de sucre sur la liqueur de Fehling additionnée de ferrocyanure de potassium au 1/10.

La quantité de ferrocyanure de potassium ajoutée n'est pas indifférente ; elle fait varier le titre de la liqueur de Fehling, et c'est la raison pour laquelle il est nécessaire de titrer cette liqueur par rapport au ferrocyanure de potassium.

Dans une capsule de porcelaine à fond plat on mesure 10 c. c. de liqueur de Fehling, 4 c. c. de solution de ferrocyanure au 1/10 et on ajoute 40 c. c. d'eau distillée. On porte à l'ébullition ; à ce moment on laisse tomber d'une burette graduée la solution de glucose dont on cherche le titre, assez lentement pour ne pas interrompre l'ébullition.

Le liquide d'abord bleu perd peu à peu cette couleur ; il arrive un moment où une goutte le décolore complètement, il ne conserve alors que la couleur due au ferrocyanure de potassium.

Le dosage est terminé ; il ne reste plus qu'à lire le nombre de centimètres cubes indiqués sur la burette.

Si l'on cesse de chauffer au moment précis du virage, le liquide reste incolore, ou devient légèrement brun ; au contraire si l'ébullition est maintenue il brunit fortement.

Dans l'un comme dans l'autre cas, par le refroidissement des liqueurs il se dépose un précipité cristallin blanc qui conserve cette couleur tant qu'il reste au contact de l'eau mère.

Les lavages à l'eau chaude ou froide surtout en présence de l'air font perdre à ce produit sa couleur blanche. Il passe lentement au brun et la dessiccation à l'étuve augmente cette teinte.

Ce dernier état, inaltérable, représente le terme ultime des transformations du corps obtenu et c'est sous cette forme que nous l'avons étudié.

Les rendements étant faibles en raison de la petite quantité de ferrocyanure de potassium introduit,

nous avons cherché tout d'abord à les augmenter en variant les conditions de la préparation. Toutefois nous ajouterons que ces divers essais n'ont pas répondu à notre attente et que nous avons dû nous en tenir au procédé indiqué par M. H. Causse sauf à agir sur de grands volumes de solution.

Procédé à la glycérine et au formol.

On sait que la glycérine possède la propriété de s'opposer à la précipitation des sels de cuivre, au même titre que le tartrate double de potassium et de sodium ou sel de Seignette.

Nous avons donc remplacé celui-ci par la glycérine afin d'éviter la formation d'un tartrate de cuivre et voici les doses employées :

Solution de sulfate de cuivre au 1/10	400 cc.
Glycérine	400 gr.
Solution de ferrocyanure de potassium au 1/10.	40 cc.
Potasse au 1/3	Q. S.

On dissout le sulfate de cuivre dans l'eau, on ajoute la glycérine, puis la potasse, et l'on obtient une liqueur de Fehling glycérinée transparente. A ce moment, on verse la solution de ferrocyanure au 1/10.

On porte à l'ébullition et on introduit peu à peu la solution commerciale de formol.

Au début, il ne paraît se produire aucune réaction ; mais subitement le liquide se trouble et abandonne un précipité rouge vif volumineux qui est constitué en presque totalité par de l'oxyde cuivreux.

Nous n'avons pas jugé opportun de poursuivre l'étude de ce mélange complexe.

2° Dans un ballon on introduit :

Solution de sulfate de cuivre au 1/10.	500 cc.
Glycérine	150 gr.
Potasse au 1/3	200 gr.
Solution de ferrocyanure de potassium au 1/10.	300 cc.

On chauffe au bain-marie, puis on verse 100 c.c. de formol environ. Au bout de peu de temps, il se fait un précipité blanc cristallisé^{*} volumineux et dense. On retire alors du bain-marie et on agite souvent.

Après refroidissement, on décante les eaux mères, on lave les cristaux à l'eau distillée bouillie.

Le précipité est alors traité par l'alcool, puis recueilli sur un filtre et desséché à l'obscurité.

Ce corps subit les transformations déjà signalées sous les influences les plus diverses, telles que : lavages répétés à l'air, dessiccation à l'étuve, alors même qu'elle a lieu à l'obscurité.

Le terme ultime de ces modifications aboutit à la couleur brune plus ou moins foncée.

Des dosages d'azote faits au cours de ces modifications nous ont montré que le corps était décomposé et perdait du cuivre, tandis que l'azote augmentait proportionnellement. Cependant même sur le dernier terme nous n'avons jamais obtenu des nombres concordants, ce qui nous a amené à abandonner ce produit bien que la proportion de cristaux obtenus fût plus abondante.

Procédé au glucose.

Dans une grande capsule de porcelaine on introduit :

Liqueur de Fehling.	500 cc.
Eau	2.000 cc.
Solution de ferrocyanure au 1/10. . . .	200 cc.

Ce liquide est porté à l'ébullition et à ce moment on laisse couler goutte à goutte et jusqu'à décoloration complète une solution de glucose au 1/10 contenue dans une burette graduée.

Aussitôt cette décoloration obtenue, on arrête le feu et les additions de glucose, afin d'éviter le brunissement des liqueurs, circonstance qui rend les lavages ultérieurs du produit extrêmement longs et pénibles.

Par le refroidissement il se dépose un produit cristallisé blanc. Après dépôt on décante les eaux mères et on procède à des lavages à l'eau distillée bouillante. Lorsque celle-ci n'est plus colorée on recueille les cristaux et les dessèche.

Pendant ces opérations le corps a bruni peu à peu ;

la dessiccation à l'étuve le fonce davantage et l'amène à la forme ultime, qui est alors inaltérable, comme le démontre la constance des résultats analytiques obtenus.

Propriétés. — Le ferrocyanure potassico-cuivreux se présente sous la forme de petits cristaux brillants d'une couleur brun foncé.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les dissolvants ordinaires.

L'acide acétique le décompose faiblement avec départ d'acide cyanhydrique.

Les acides azotique et chlorhydrique le décomposent également en partie.

L'acide sulfurique à chaud le détruit et il reste un sulfate complexe de cuivre, potassium et ammonium.

Mis en contact avec l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux, il n'est pas altéré et reste insoluble.

L'oxygène de l'air même après un long contact ne le modifie pas.

Il est infusible et non volatil ; mais porté dans la flamme il brûle à la façon des autres cyanures.

Analyse.

Pour l'analyse des éléments de ce corps, nous avons suivi la marche générale appliquée aux composés minéraux.

Toutefois la présence du cyanogène s'oppose à tout dosage direct et nécessite la destruction préalable de la partie organique.

Pour cela, la substance étant déposée dans une capsule de platine est portée au rouge ; on projette de temps à autre une pincée d'azotate d'ammonium afin d'activer la combustion.

On reprend par l'eau qui enlève la potasse, laquelle sera dosée à l'état de sulfate.

Le résidu, insoluble dans l'eau, constitué par un mélange d'oxydes de fer et de cuivre, est additionné d'acide sulfurique et de sulfate de potasse en cristaux. Le bisulfate de potasse qui prend naissance au rouge attaque les oxydes produits qui passent à l'état de sulfates.

Le produit de la chauffe qui doit être soluble sans résidu est repris par l'eau. La solution de ces sels

est acidulée franchement, portée à l'ébullition, puis soumise à un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre à l'état de sulfure.

Le liquide filtré contient le fer. Tel est l'exposé de la méthode que nous avons suivie pour la séparation des éléments minéraux.

L'azote a été dosé par la méthode de Kjeldahl.

Dosage d'azote.

On pèse une certaine quantité de substance parfaitement desséchée sous la cloche à acide sulfurique et dont le poids est voisin de 0 gr. 500 ; on l'introduit dans un ballon de 250 c. c., ajoute 20 grammes de sulfate de potasse et 20 c. c. d'acide sulfurique. On ferme le ballon avec un bouchon traversé par un tube de verre de large diamètre, courbé et dont l'autre extrémité débouche à deux centimètres de la surface d'une solution de potasse contenue dans un flacon à large ouverture.

On chauffe alors doucement le mélange en plaçant la flamme du brûleur bien au-dessous de la matière. Celle-ci ne tarde pas à boursoufler et à noircir, puis à entrer en ébullition tranquille, laquelle est maintenue pendant une heure, temps suffisant pour la destruction de la matière organique. On laisse refroidir le liquide qui se prend en masse. On ajoute de l'eau distillée pour le redissoudre. La solution est

introduite dans un ballon de 500 c. c. environ dont le col est muni d'un bouchon de caoutchouc portant deux orifices. Dans l'un passe un tube à brome et dans l'autre un tube plusieurs fois recourbé, relié à un réfrigérant de Liebig dont l'extrémité plonge à l'aide d'un tube effilé dans un flacon contenant 100 c. c. d'acide chlorhydrique $N/10$.

On introduit quelques gouttes de phtaléine du phénol dans le ballon et le tube à brome étant garni de soude au $1/3$, on laisse couler cette solution jusqu'au virage au rouge. On chauffe alors pour distiller ; lorsqu'on a obtenu 50 c. c. de distillatum on laisse refroidir après avoir déplacé le flacon contenant l'acide, de manière que l'air puisse pénétrer dans l'appareil.

Cette rentrée d'air est opérée trois fois et à la troisième distillation, le réactif de Nessler n'est pas coloré ; ou si peu que la teinte ne correspond qu'à des traces infinitésimales d'ammoniaque.

Le liquide distillé est versé dans un verre ; on lave les tubes et récipients avec de l'eau distillée et tous ces liquides sont réunis.

On titre alors l'excès d'acide chlorhydrique $N/10$ à l'aide de la soude $N/10$ en se servant de l'orangé III Poirier comme indicateur.

Si nous désignons par V / le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique $N/10$ employés, et par v / le nombre nécessaire de soude $N/10$ pour faire virer au jaune, on aura la quantité d'azote par la relation

$$(V-v) \times 0,0014 = Az$$

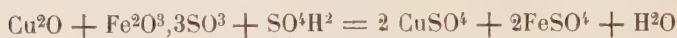
Il suffit ensuite de ramener à 100 grammes.

Poids de matière —	Différence (V — v) —	Azote correspondant —	Soit en centièmes —
0,349	46 cc. 0	0,0644	18,452
0,340	44 9	0,06286	18,488
0,323	42 7	0,05978	18,504

Dosage du cuivre.

Environ 0 gr. 500 de matière est attaquée par le bisulfate de potassium au rouge en capsule de platine. Après refroidissement on reprend par l'eau distillée chaude pour dissoudre les sulfates formés, puis on acidule franchement par l'acide sulfurique et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution maintenue chaude, pendant une heure. Tout le cuivre est précipité à l'état de sulfure tandis que le fer reste en solution. Le sulfure de cuivre est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée bouillie, puis attaqué par l'acide chlorhydrique à chaud jusqu'à dissolution parfaite. A ce moment on étend la solution, ajoute 1 gr. 50 de sel de Seignette et de la soude au 1/3 jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé, enfin on porte le liquide à l'ébullition, et on laisse tomber goutte à goutte une solution de glucose au 1/10 jusqu'à décoloration complète. Tout le cuivre se dépose à l'état d'oxydure Cu^2O ; on le lave à l'eau distillée bouillie, puis on l'arrose avec 50 c. c. de solution d'alun de fer au 1/10 et on titre au perman-

ganate la quantité de fer qui du maximum est passée au minimum en s'appuyant sur l'équation suivante :



ce qui montre que

$$4 \text{ Fe} = 1.432 \text{ Cu.}$$

Soit V le nombre de centimètres cubes de permanganate $N/100$ trouvés dont 1 c. c. représente 0,0028 de fer. On aura le cuivre par la relation

$$V \times 0,0028 \times 1.432 = \text{Cu.}$$

Matière	Nombre de centimètres cubes de permanganate	Cuivre correspondant	Soit en centièmes
—	—	—	—
0,336	34 cc. 2	0,0988915	27,778
0,543	47 9	0,149228	27,482
0,564	49 5	0,156865	27,813

Dosage du fer.

Le liquide séparé du sulfure de cuivre est porté à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré puis on acidule par l'acide sulfurique et on projette dans ce liquide une grenaille de zinc. L'hydrogène naissant réduit la petite quantité d'oxyde ferrique qui prend naissance à l'air et lorsqu'une goutte ne donne plus de bleu de Prusse avec le ferrocyanure de potassium on titre au permanganate.

Pour nos analyses la liqueur $N/10$ de permanganate étant trop concentrée nous avons fait une solution $N/100$ afin de diminuer les causes d'erreur et dont nous avons vérifié le titre avec une solution titrée d'acide oxalique. La dite solution de permanganate étant $N/100$ 1 c.c. représente 0,0028 Fe.

Matière	Nombre de centimètres cubes permanganate	Fer correspondant	Soit en centièmes
0,356	15 cc. 4	0,04312	12,112
0,543	23 cc. 8	0,06664	12,272
0,564	24 cc. 5	0,0686	12,163

Dosage du potassium.

La matière est d'abord calcinée ; il reste un résidu noir charbonneux que l'on brûle avec le nitrate d'ammonium.

On reprend ensuite par l'eau distillée qui dissout la potasse ; il entre en solution des traces de fer et de cuivre ; on se débarrasse du cuivre par l'hydrogène sulfuré et du fer par l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium après peroxydation.

Le liquide provenant de ces traitements est évaporé dans une capsule de platine tarée très exactement ; on calcine pour chasser les sels ammoniacaux. Lorsqu'il ne se dégage plus de fumées blanches on arrose le résidu avec quelques gouttes d'acide sulfurique et on porte au rouge pour détruire le bisulfate formé ; enfin, on laisse refroidir sous le dessiccateur à acide sulfurique et on pèse. On a ainsi par différence le poids de sulfate de potasse contenu dans le composé.

Matière.	0,515	0,425
SO ⁴ K ²	0,494	0,462
K correspondant	0,08696	0,0725
Soit en centièmes.	46,885	17,058

Conclusion.

Nous avons pris la moyenne des résultats trouvés, ce qui nous donne :

Azote	18,481
Fer	12,182
Cuivre.	27,691
Potassium	16,971

Si nous rapprochons ces chiffres de ceux fournis par la formule :



on a :

	Calculé	Trouvé
Azote.	18,543	18,481
Fer	12,362	12,182
Cuivre.	28,035	27,691
Potassium	17,218	16,971

Ce qui nous autorise à conclure que le composé qui se forme dans le dosage du glucose par le procédé de M. H. Causse est bien un ferrocyanure potassico-cuivreux. Toutefois ce sel est le même que Schultz décrit dans son mémoire.

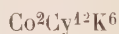
COBALTICYANURE DE POTASSIUM

Le cyanure cobalteux CoCy^2 se forme lorsqu'on ajoute une solution aqueuse de cyanure de potassium à la solution d'un sel de cobalt.

C'est un précipité couleur chair ou couleur cannelle qui se redissout facilement dans le cyanure de potassium et donne en absorbant de l'oxygène de l'air du cobalticyanure de potassium (Gmelin. — Zwenger).

Dans ce nouveau sel, les réactions du cobalt sont masquées comme celles du fer dans les ferro et les ferricyanures.

Sa composition est semblable à celle du ferricyanure de potassium et se représente par la formule :



Le potassium peut y être remplacé par d'autres métaux, ce qui donne naissance à toute une classe de cobalticyanures.

Les cobalticyanures n'exercent aucune action toxique sur l'économie.

Avant d'entrer dans le détail de nos recherches,

nous signalerons l'existence d'un cobaltocyanure de potassium décrit par Descamps, stable à 0° seulement, et dont l'analyse laisse beaucoup à désirer à cause de ce fait. A notre connaissance, il n'existe aucune publication relative aux combinaisons doubles, c'est-à-dire aux cobaltocyanures d'ammonium et de cuivre.

Cependant on a décrit un cobaltocyanure de cuivre que l'on prépare en précipitant le sulfate de cuivre par le cobaltocyanure de potassium.

C'est un précipité bleu clair, amorphe, se lavant facilement, insoluble dans l'eau et dans les acides.

Préparation du cobalticyanure de potassium.

On prépare le cobalticyanure de potassium en dissolvant le cyanure cobalteux dans le cyanure de potassium, ou en faisant agir l'oxyde ou le carbonate sur une dissolution de potasse caustique que l'on sature d'acide cyanhydrique.

Si l'on évite le contact de l'air, il se dégage de l'hydrogène en même temps que des traces d'ammoniaque produit d'une réaction secondaire (Dictionnaire de Wurtz).

Si au contraire on laisse à l'air un libre accès, de l'oxygène est absorbé et il ne se fait aucun dégagement gazeux.

Dans l'un et l'autre cas le cobalticyanure qui se forme est accompagné d'une certaine quantité de potasse caustique qui prend naissance en même temps que lui d'après les équations :



On purifie le produit par une série de cristallisations et s'il est souillé de cyanure ou de carbonate de

potasse, on décompose ces sels par l'acide acétique et l'on précipite la solution aqueuse par l'alcool.

Propriétés. — Les cristaux de cobalticyanure de potassium se présentent sous forme de prismes aplatis anhydres transparents légèrement jaunâtres, isomorphes avec le ferricyanure de potassium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Il fond lorsqu'on le chauffe en une masse vert olive foncé.

Si on le calcine à l'abri de l'air, il donne de l'azote et du cyanogène et il finit par rester un résidu de cyanure de potassium et de carbure de cobalt, réaction entièrement analogue à celle qui se produit lorsqu'on calcine les ferro et ferricyanures.

Le sel anhydre chauffé avec de l'acide sulfurique concentré donne lieu à un dégagement d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique et laisse comme résidu un mélange de sulfate de cobalt et de sulfate d'ammonium.

COBALTOCYANURE AMMONIACAL CUIVREUX

Nous avons tenté d'appliquer au cobalticyanure de potassium la réaction provoquée par le glucose afin d'obtenir des sels doubles.

Dans un ballon à long col on introduit :

Solution de sulfate de cuivre au 1/10	300 cc.
— de cobalticyanure de K au 1/10	300 cc.
— chlorure d'ammonium au 1/10	300 cc.
Ammoniaque	400 cc.

Le liquide clair ainsi obtenu est porté au B.-M. à une température voisine de l'ébullition, on ajoute par petites fractions 100 cc. d'une solution de glucose au 1/10 puis on retire du feu.

Il ne tarde pas à se former un corps cristallisé en belles aiguilles très brillantes d'une couleur verte. Après refroidissement complet de la liqueur on décante les eaux mères que l'on remplace aussitôt par de l'eau distillée bouillie.

Le cobaltocyanure cuivreux se sépare promptement ce qui rend les lavages très faciles et lorsque

l'eau n'est plus colorée, on recueille les cristaux et les dessèche à l'étuve puis on laisse refroidir sous le dessiccateur à acide sulfurique.

Propriétés. — Le cobaltocyanure cuivreux se présente sous forme de cristaux ou aiguilles d'une couleur verte et très brillants.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque, les sels ammoniacaux et dans les acides; toutefois, ceux-ci le décomposent.

Ce corps présente donc tous les caractères du corps précédemment décrit.

Analyse.

Comme pour les ferrocyanures, il est avant tout nécessaire de chasser le cyanogène pour doser les autres éléments.

Aussi, le mode opératoire est-il semblable à celui employé pour le corps précédent. C'est-à-dire que l'on opère la combustion de la substance au moyen de l'azotate d'ammonium au rouge. Ensuite, le résidu est repris par le bisulfate de potassium, également au rouge, et enfin après refroidissement par l'eau distillée qui dissout le cuivre et le cobalt à l'état de sulfates. La liqueur acide est alors soumise à un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre, tandis que le cobalt reste en solution.

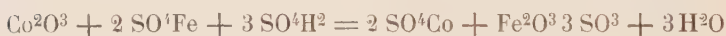
Nous ne reviendrons pas sur les méthodes de dosage de l'azote et du cuivre, que nous avons déjà exposées. Nous exposerons seulement le procédé adopté par nous pour le dosage du cobalt.

Dosage du cobalt.

Le dosage de cet élément repose sur le principe suivant :

Lorsque dans la solution d'un sel de cobalt on verse de l'eau de brome puis de la potasse en excès, tout le cobalt se dépose à l'état de sesquioxyde insoluble.

Si sur ce sesquioxyde on fait agir le sulfate ferreux, Co^2O^3 passe à l'état de protoxyde, tandis qu'une quantité correspondante de FeO passe à l'état de Fe^2O , d'après l'équation :



d'après ces faits on voit que

$$1 \text{ Fe} = 1,03 \text{ Co}$$

Les solutions nécessaires à ce dosage sont :

Une solution de brome;

Une solution *N*/100 de sulfate ferreux titrée par rapport à une solution équivalente de permanganate.

Liqueur de brome. — Obtenue en pesant 10 grammes de bromure de potassium, que l'on dissout dans 80 c.c. d'eau environ; on ajoute ensuite 6 grammes de brome et on complète le volume de 100 c.c. avec de l'eau distillée.

Solution centinormale de fer. — On pèse 13 gr. 90 de sulfate ferreux cristallisé et non effleuré, qui correspondent à 2 gr. 8 de fer métallique. On les dissout dans 800 c.c. d'eau distillée au B.-M. puis on ajoute 2 c.c. acide sulfurique et quelques grenailles de zinc. Après refroidissement on complète au litre.

Cette solution ne se conserve pas, il est de toute nécessité de ne la préparer qu'au moment du besoin. De plus elle est titrée chaque fois par rapport à une solution N/100 de permanganate.

Dosage d'azote total.

Matière —	Différence (V-v) —	Azote Correspondant —	Soit en centièmes —
0,238	49,cc. 3	0,06903	26,751
0,321	60,7	0,08498	26,473
0,342	65,4	0,09154	26,766

Dosage de cobalt.

Matière —	Différence (V-v) —	Cobalt Correspondant —	Soit en centièmes —
0.609	28,5	0,08379	13,758
0,383	18,3	0,03380	14,047
0,413	19,6	0,037624	13,952

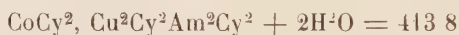
Dosage de cuivre

Matière —	Centimètres cubes de permanganate —	Cuivre correspondant —	Soit en centièmes —
0,609	58,2	0,184435	30,285
0,383	36,9	0,116936	30,531
0,413	39,5	0,115175	30,071

Soit en moyenne :

Azote T	26.663
Cobalt	43.919
Cuivre	30.295

ces chiffres comparés à ceux fournis par la formule :



donnent :

	Calculé	Trouvé
Azote total.	27.066	26.663
Cobalt	44.209	43.919
Cuivre	30.691	30.295

Ce qui nous permet de dire que ce sel correspond en tous points au sel obtenu avec le ferricyanure et auquel nous avons attribué la même formule.

FERROCYANURE AMMONIACAL CUIVREUX

Les résultats que nous venons d'exposer pour le cobaltocyanure ammoniacal obtenu en partant d'un cobalticyanure de potassium nous ont engagé à transporter la même réaction sur le ferricyanure de potassium; comme le sel obtenu correspond à un ferrocyanure ammoniacal cuivreux qui ne figure pas dans la nomenclature des ferrocyanures obtenus par Schultz, nous pensons que cette analogie, outre qu'elle nous a permis de combler une lacune, vient aussi appuyer nos conclusions relatives au cobaltocyanure ammoniacal cuivreux.

Nous avons opéré pour la préparation de ce sel de la même façon que pour le cobalto.

Dans un ballon à long col on introduit :

Solution de sulfate de cuivre au 1/10.	300 cc.
Solution de ferricyanure de K. au 1/10.	300 —
Solution de chlorure d'ammoniaque au 1/10.	300 —
Ammoniaque	100 —

On obtient un liquide clair; on chauffe au B.-M. au voisinage de l'ébullition et on ajoute par petites fractions 100 c. c. de solution de glucose au 1/10.

Après refroidissement on recueille les cristaux, on lave parfaitement à l'eau distillée et dessèche.

Propriétés. — Ce sel se présente sous forme de cristaux brun marron, brillants.

Il est insoluble dans l'eau, les sels ammoniacaux et l'ammoniaque et donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosages d'azote total.

Matière	Différence (V — v)	Azote correspondant	Soit en centièmes
—	—	—	—
0.345	68.6	0.08764	25.402
0.282	52.5	0.0724	25.539
0.324	59.7	0.08358	25.796

Dosages de fer.

Matière	Centim. cubes permanganate	Fer correspondant	Soit en centièmes
—	—	—	—
0.575	25.6	0.07168	42.466
0.422	49.3	0.05404	42.805
0.435	49.2	0.05376	42.358

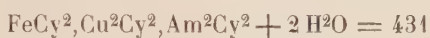
Dosages de cuivre.

Matière	Centim. cubes permanganate	Cuivre correspondant	Soit en centièmes
—	—	—	—
0.575	52.7	0.467	29.043
0.422	39.4	0.4239	29.364
0.435	40.2	0.42739	29.285

Soit en moyenne :

Azote	23.579
Fer	12.543
Cuivre	29.229

Si nous rapprochons ces chiffres de ceux fournis par la formule :



on a :

	Calculé	Trouvé
Azote	25.986	25.579
Fer	12.993	12.543
Cuivre.	29.466	29.229

Nous sommes donc autorisés à attribuer à ce corps la formule ci-dessus.

CONCLUSIONS

Des faits que nous venons d'exposer nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Le corps qui se forme dans le dosage du glucose par la méthode de M. H. Causse est le ferrocyanure potassico-cuivreux, que Schultz a obtenu et décrit dans son mémoire.

2° Le ferrocyanure ammoniacal cuivreux était un sel inconnu que Schultz n'a pas obtenu ou a négligé de décrire.

Notre composé complète la deuxième série de ferrocyanures cuivreux doubles de Schultz.

3° Nous avons enfin préparé par le même procédé au glucose, mais appliqué au cobalt dont les analogies avec le fer sont si nombreuses, un cobaltocyanure ammoniacal cuivreux que l'on peut considérer comme le type d'une série de composés dans lesquels l'ammoniaque serait remplacée par les métaux alcalins, potassium et sodium.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

CROLAS.

Vu :

POUR LE DOYEN,

L'Assesseur :

LACASSAGNE

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,

Président du Conseil de l'Université,

G. COMPAYRÉ.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- GMELIN. — *Handb. der Chem.*, t. IV, p. 397.
- ZWENGER. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXII, p. 137.
- KUHN. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXVII, p. 84.
- SCHULTZ. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXVIII, p. 257.
- BOLLEY et MOLDENHAUER. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CVI,
p. 228.
- H. CAUSSE. — *Bull. Soc. chim.*, 1889.
- W. WONFOR. — *Journ. of the chem. Soc.*, t. XV, p. 357.
- WILLIAMSON. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXII, p. 245.
- RAMMELSBERG. — *Poggend. Ann.*, t. LXXIV, p. 65.
- MONTHIERS. — *Journ. de Pharm.* (3), t. XI, p. 249.
- BUNSEN. — *Poggend. Ann.*, t. XXXIV, p. 134.
Ann. de chim., de Millon et Reiset, 1849, p. 304.
Jahresb. der Chem., 1847-1848.
- DESCAMPS. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 51.
- WOEHLER. — *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXVIII, p. 370.
- SCHIFF et BECHI. — *Compte rendu*, t. LX, p. 33.
- DUFAU. — *Compte rendu*, t. XXXVI, p. 1099.
- WYROUBOFF. — *Ann. de Physique et Chimie*, 1876.
-

LYON

IMPRIMERIE A. STORCK & C^{ie}

Rue de la Méditerranée, 8
